

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 31 28 962 A 1

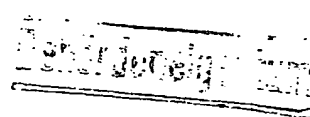
⑤① Int. Cl. 3:  
C 07 C 41/14  
C 07 C 43/10  
C 07 C 43/11

②① Aktenzeichen:  
②② Anmeldetag:  
④③ Offenlegungstag:

P 31 28 962.2  
22. 7. 81  
10. 2. 83

⑦① Anmelder:  
Hoechst AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Scheffel, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 8263 Burghausen, DE;  
Obermeier, Reinhold, 8260 Mühldorf, DE



⑤④ »Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern

Bei diesem Verfahren wird ein Ether mit Alkylendioxyd in Gegenwart von Metallhalogeniden und aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen in Form von Borsäuren umgesetzt. In der Kombination von Metallhalogeniden und Borsäuren liegt ein Katalysatorsystem vor, das eine sehr hohe Selektivität bezüglich höherer Alkylenglykoldiether aufweist und die Bildung von Nebenprodukten sehr weitgehend ausschaltet.

(31 28 962)

DE 31 28 962 A 1

DE 31 28 962 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern, bei dem ein Ether mit Alkylenoxid in Gegenwart von Metallhalogeniden und aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß als aktive Wasserstoffatome enthaltende Verbindungen Borsäuren eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallhalogenide  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$  und/oder  $\text{SnCl}_4$  und als Borsäure die Orthoborsäure eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{BF}_3$  und Orthoborsäure eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallhalogenide und die Borsäure jeweils in einer Menge von 0,01 bis 10 mol-%, bezogen auf den Ausgangsether, eingesetzt werden.

22.07.81

-12

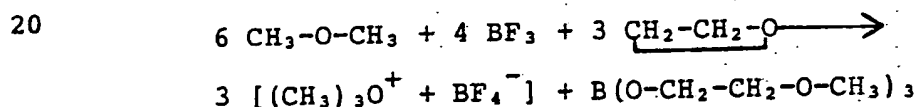
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 81/F 915  
Werk Gendorf

Dr. GL-ba

### Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern

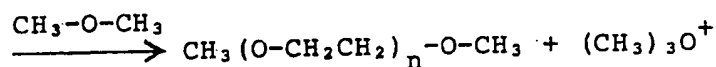
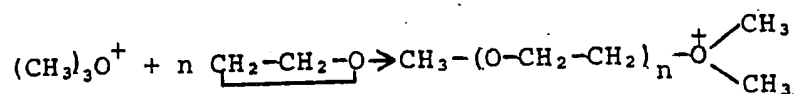
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern, bei dem ein Ether mit Alkylenoxid in Gegenwart von Lewissäuren umgesetzt wird.

- 5 Bei diesem aus den deutschen Patentschriften 26 40 505 und 27 41 676 und aus der deutschen Offenlegungsschrift 30 25 434 bekannten Verfahren werden die Alkylenglykoldiether durch direkte Umsetzung eines linearen Ethers mit einem cyclischen Alkylenoxid in Form einer Umetherung erhalten, indem sich der Ring des Alkylenoxids  
10 öffnet und das entstandene Oxalkylen in die Etherverbindung eingelagert wird. Der Vorgang kann sich mehrfach wiederholen.
- Nach den grundlegenden Untersuchungen von H. Meerwein sind  
15 als Katalysatoren Oxoniumsalze wirksam, die mittels Säuren resp. Lewissäuren gebildet werden (vgl. Journal of American Chemical Society, Vol. 82 (1960), Seiten 120 bis 124). Am Beispiel der Reaktion von Dimethylether mit Ethylenoxid mittels  $\text{BF}_3$  als Katalysator soll dies erläutert werden:



- 25 Danach werden entsprechend der Gleichung als Nebenprodukt Borsäureester gebildet, die quantitativ nachgewiesen werden können.

Die Reaktion läßt sich leicht erklären unter der Annahme, daß der Start vom gebildeten Oxoniumion ausgeht und eine Umetherung stattfindet, die zu einer einfachen oder gegebenenfalls mehrfachen Einlagerung des Oxethylens führt:



- 5 Der dem  $n > 1$  entsprechende Mehrfachprozeß ist steuerbar durch das Konzentrationsverhältnis der Reaktionspartner. Neben den Oligomeren wird jedoch auch 1,4-Dioxan gebildet, welches unerwünscht ist.
- 10 Nach dem Verfahren der deutschen Patentschrift 26 40 505 wird ein Dialkyl-Ether mit Alkylenoxid in Gegenwart von Lewis-Säuren umgesetzt, wobei zur Unterdrückung der Bildung von Dioxan eine relativ geringe Ethylenoxid-Konzentration, die Verwendung von inerten Löse-
- 15 mitteln und/oder der Einsatz einer Mischung von Ethylenoxid und Tetrahydrofuran anstelle des reinen Ethylenoxids empfohlen wird. Als Lewis-Säure-Katalysator werden unter anderen Metallhalogenide und aktive Wasserstoffatome enthaltende Verbindungen aus
- 20 der Gruppe von Halogenwasserstoff-Säuren und Sulfonsäuren eingesetzt (vergleiche Spalte 9 und 10).
- Wie aus den aufgelisteten Ergebnissen des Beispiels 3 der deutschen Patentschrift 26 40 505 hervorgeht,
- 25 entstehen unterschiedliche Anteile an Dioxan, in Abhängigkeit davon, ob als Katalysator ein reines Metallhalogenid, z. B.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_5$  oder ein mit Halogenwasserstoff oder anderen Säuren kombinierter Katalysator eingesetzt wird.
- 30 Nach dem in der deutschen Offenlegungsschrift 30 25 435 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Alkylen-glykoldiethern durch Umsetzung einer Etherverbindung und eines Alkylenoxids wird die Bildung von 1,4-Dioxan
- 35 dadurch zu verhindern versucht, daß als Katalysator

22.07.81

- 2 -  
4

Bortrifluorid und/oder Zinn-IV-chlorid und aktive Wasserstoffatome enthaltende Verbindungen aus der Gruppe von Wasser, Alkoholen, Carbonsäuren, Phenolen, Sulfonsäuren, Mercaptanen und Hydroxaminsäuren eingesetzt werden.

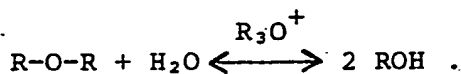
5

Während bei der Erzeugung eines Gemisches mit vorwiegend Monoaddukt ( $n = 1$ ) die Dioxanbildung durch Einstellung des Verhältnisses der Reaktionspartner ohne wirtschaftliche Schwierigkeit auf Anteile unter 5 % gesenkt werden kann, liegt den beiden bekannten Verfahren zur Erzeugung höherer Oligomerer die Erkenntnis zugrunde, daß aktive H-Atome, einerseits in Form von Säuren wie Halogenwasserstoffsäuren oder auch Sulfosäuren, andererseits in Form von Wasser oder Alkoholen kokatalytische Eigenschaften in der Auswirkung besitzen, daß damit ein höherer Oligomerisationsgrad unter relativer Minderung der zwangsläufigen Dioxanbildung erreicht wird.

H-haltige Katalysatoren wirken jedoch nicht nur katalytisch, sondern naturgemäß auch als Reaktionsteilnehmer und führen irreversibel zu Etheralkoholen.

Um den Anteil dieser Nebenprodukte im Sinne einer hohen Produktreinheit zu minimieren, wird in DE-PS 26 40 505 empfohlen, unkontrollierte Feuchtigkeit auszuschließen, insbesondere weil Dialkylglykolether außerordentlich hygroscopisch sind und somit leicht ungewollte Mengen Wassers eingeschleppt werden. In der Wirksamkeit als Kokatalysator wie auch als Reaktanten sind Alkohole und Wasser gemäß folgendem Gleichgewicht gleichwertig:

30



Aus der Doppelfunktion der H-Träger ergibt sich die Notwendigkeit, Katalysator und Kokatalysator nach Art und Menge dem Bedarf anzupassen.

35

- 5 -

Beim Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 30 25 434 ist von Nachteil, daß die aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen wie Carbonsäuren, Phenole, Merkap-tane und Hydroxaminsäuren bekannterweise selbst mit  
5 Epoxiden reagieren und auf diese Weise das Reaktionspro-  
dukt mit diesen Verbindungen verunreinigt und damit in  
seiner Qualität und Verwendungsmöglichkeit beeinträchtigt  
wird. Dies hat insbesondere dann Bedeutung, wenn die  
Kettenlänge der Alkylenglykoldiether ein Ausmaß errei-  
10 chen soll, das eine destillative Abtrennung der Verunrei-  
nigung nicht mehr zuläßt.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur  
Herstellung von Alkylenglykoldiethern durch Umsetzung  
15 von Ethern mit Alkylenoxiden in Gegenwart von Kataly-  
satoren zu schaffen, bei dem eine nur relativ geringe  
Menge an Dioxan als Nebenprodukt bei gegebener Verteilung  
der homologen Alkylenglykoldiether gebildet wird und  
darüber hinaus ein Reaktionsprodukt erhalten wird,  
20 welches keine Verunreinigungen in Form von Umsetzungs-  
produkten organischer Katalysatoren enthält, die nur  
schwerlich abtrennbar sind und im Endprodukt stören.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Her-  
stellung von Alkylenglykoldiethern, bei dem ein Ether  
25 mit Alkylenoxid in Gegenwart von Metallhalogeniden und  
aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen umge-  
setzt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als  
aktive Wasserstoffatome enthaltende Verbindungen Bor-  
30 säuren eingesetzt werden.

Es ist überraschend, daß in der erfindungsgemäßen Kombi-  
nation von Metallhalogeniden und Borsäuren ein Katalysator-  
system vorliegt, das eine sehr hohe Selektivität bezüg-  
35 lich höherer Alkylenglykoldiether aufweist und die

200781

- 5/6 -

Bildung von Nebenprodukten, insbesondere von cyclischen Dimeren wie Dioxan, sehr weitgehend ausschaltet. In der deutschen Patentschrift 26 40 505 wird festgestellt, daß alle Lewis-Säuren inklusiv Kombinationspaaren mit wasserstoffhaltigen Säuren anorganischer Natur wirksam sind. In der deutschen Offenlegungsschrift 30 25 434 wird ergänzt, daß auch mit anderen Arten von aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen, nämlich mit Wasser und organischen Substanzen, gute Ergebnisse erreicht werden können. Borsäuren zeichnen sich nun darüber hinaus dadurch aus, daß sie keine zusätzlichen Verunreinigungen im Reaktionsprodukt hinterlassen, da diese Borsäuren mit Etheralkoholen (vgl. Seite 3, 2. und 3. Absatz) verestern und diese Ester bereits aus dem Katalysator (vgl. Seite 1, Formelschema) gebildet werden.

Wie aus DE-PS 26 40 505 Spalte 8 bekannt ist, können Alkylenglykoldiether in Form von Gemischen für Hydraulikflüssigkeiten eingesetzt werden. Da Borsäureester ebenfalls viel verwendete Basissubstanzen für Hydraulikflüssigkeiten darstellen, ergibt sich der weitere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, die höher-siedenden Gemischanteile keinem Auftrennungsverfahren unterwerfen zu müssen, sie können vielmehr direkt als Gemisch dem genannten Verwendungszweck zugeführt werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden als Katalysatoren Metallhalogenide und Borsäuren eingesetzt. Die Art und Struktur der Metallhalogenide und Borsäuren ist nicht kritisch.

Bevorzugte Metallhalogenide sind  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{SnCl}_4$ . Besonders bevorzugt ist  $\text{BF}_3$ . Es können auch Mischungen von Metallhalogeniden eingesetzt werden.

Als aktive Wasserstoffatome enthaltende Borsäuren werden zweckmäßigerweise Metaborsäure,  $\text{HBO}_2$ , und die Borsäure,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , auch Orthoborsäure genannt, eingesetzt, wobei die Orthoborsäure bevorzugt ist.

5

Die Menge an Metallhalogeniden und Borsäuren kann in weiten Grenzen variieren.

Erfindungsgemäß beträgt die Menge an Metallhalogenid im allgemeinen 0,01 bis 10 Mol-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Mol-%, bezogen auf eingesetzten Ausgangsether.

Die Menge an Borsäuren beträgt im allgemeinen 0,01 bis 10 Mol-%, vorzugsweise 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf eingesetzten Ausgangsether.

Sofern die angegebenen Mengen an Metallhalogenid und Borsäure eingesetzt werden, ist das Verhältnis zwischen den beiden Substanzen nicht kritisch. Im allgemeinen beträgt das Molverhältnis von in Borsäure befindlichem Wasserstoffatom zu Metallhalogenid 0,1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 10.

20

Die Metallhalogenide und die Borsäuren können als solche oder in Lösung, beispielsweise als Lösung im Reaktionsprodukt oder auch als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Im Falle einer wäßrigen Lösung sollte die eingetragene Wassermenge zweckmäßigerweise so abgestimmt werden, daß die zwangsläufige Nebenreaktion zu Monoalkylglykoethern in gewünschten Grenzen bleibt.

25

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen, wobei die Umsetzung je nach dem Dampfdruck des Ausgangsethers und des Alkylenoxids drucklos oder unter Druck verläuft.

30

Was die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im einzelnen anbelangt, kann auf die oben erwähnte DE-PS 26 40 505, DE-PS 27 41 676 und DE-OS 30 25 434 verwiesen werden, die insoweit Bestandteile der vorliegenden Erfin-

35



dungsbeschreibung sein sollen. Die in diesen Schriften genannten Ausgangsether und Alkylenoxide und die beschriebenen Arbeitsweisen, einschließlich der Angaben über Reaktionstemperatur, Reaktionsgeschwindigkeit und Mengenverhältnisse, sind auch beim erfindungsgemäßen Verfahren geeignet.

Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Reaktionsprodukt kann nach Entfernung oder Zerstörung des Katalysators leicht aufgearbeitet werden. Der nicht-umgesetzte Ausgangsether wird durch Destillation bei Normaldruck oder im Vakuum abgetrennt. Eine weitere Reinigung des Reaktionsproduktes kann beispielsweise durch Behandlung mit Säuren zur Aufspaltung von Acetalen erfolgen.

Die niedrigen Oligomeren werden im allgemeinen destillativ aufgetrennt.

Bei den höheren Alkylenglykoldiethern ist eine destillative Auftrennung partiell noch möglich, sie ist im allgemeinen aber nicht erforderlich, weil das Gemisch einer homologen Reihe meist genauso vorteilhaft anwendbar ist wie ein einzelner Alkylenglykoldiether.

Alkylenglykoldiether werden wegen ihres hydrophil-hydrophoben Charakters auf den verschiedensten Gebieten eingesetzt. Sie werden beispielsweise als Absorptions- und Extraktionsmittel für saure Gase wie Raffinerie- oder Erdgase, als selektive Lösemittel zur Auftrennung von Stoffgemischen wie z. B. gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, als Lösemittel für Lacke, als Lösemittel für chemische Reaktionen wie z. B. Grignard-Reaktionen, und als Komponenten für hydraulische Flüssigkeiten wie Bremsflüssigkeiten benutzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist mehrere Vorteile auf. Die aktive Wasserstoffatome enthaltenden Borsäuren sind im Gegensatz zu den Halogenwasserstoffsäuren oder

anderen Mineralsäuren kaum korrosiv und bringen deshalb hinsichtlich Werkstoffwahl für die Reaktionsapparatur keine nennenswerten Probleme mit sich. Durch die Verwendung von Borsäure wird noch ein weiterer sehr wesent-

5 licher Vorteil erzielt: Wie bereits eingangs erwähnt, verunreinigen die beim Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 30 25 434 eingesetzten Phenole, Merkap-

10 tane und dergleichen sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epoxiden das Reaktionsprodukt derart, daß es ohne die

15 nur mit hohem Aufwand erreichbare Abtrennung dieser Verbindungen in mehreren Fällen, beispielsweise als Bremsflüssigkeit, nicht verwendet werden kann. Borsäure dagegen bildet mit den bei der vorliegenden Umsetzung in geringer Menge entstehenden Alkylenglykolmonoethern Borsäureester, die in Bremsflüssigkeiten sogar erwünscht sind.

Die Erfindung wird nun an einem Beispiel und Vergleichsbeispiel noch näher erläutert.

22.07.81

- 10 -

Beispiel

In einem stickstoffgespülten, evakuierten 1-Liter-Autoklaven werden 5 mol Dimethylether, 0,01 mol Bortrifluoriddimethyletherat und 0,024 mol Orthoborsäure vorgelegt. Nach dem Aufheizen auf 50 °C werden 5 den 2 mol Ethylenoxid in einer Zeitspanne von 30 min zudosiert. Die Reaktion setzt sofort ein. Die Temperatur von 50 bis 55 °C wird durch Kühlung gehalten. Nach beendeter Reaktion wird abgekühlt, entspannt und mit 10 Natriumcarbonat neutralisiert. Nach Abtreiben des restlichen Dimethylethers verbleiben 150 g Reaktionsprodukt der folgenden Zusammensetzung in Gew.-%:

54,5 % Ethylenglykoldimethylether;  
3,8 % 1,4-Dioxan;  
1,2 % Methylglykol  
15 24,7 % Diethylenglykoldimethylether;  
0,2 % Methyldiglykol;  
10,4 % Triethylenglykoldimethylether;  
0,4 % Methyltriglykol;  
2,8 % Tetraethylenglykoldimethylether;  
20 0,2 % Methyltetraglykol;  
1,4 % Pentaethylenglykoldimethylether; und ca.  
0,4 % Acetale und Borsäureester.

Vergleichsbeispiel

25 Es werden die im Beispiel genannten Substanzen mit Ausnahme von Orthoborsäure eingesetzt und die Umsetzung wird unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Die Reaktion setzt erst 5 min nach der ersten Zugabe von Ethylenoxid ein. Es werden 165 g Reaktionsprodukt 30 der folgenden Zusammensetzung in Gewichtsprozent erhalten:

- 66,1 % Ethylenglykoldimethylether;  
6,4 % 1,4-Dioxan;  
19,6 % Diethylenglykoldimethylether;  
4,8 % Triethylenglykoldimethylether;  
5 1,5 % Tetraethylenglykoldimethylether;  
0,6 % Pentaethylenglykoldimethylether; und ca.  
1,0 % Acetale und Borsäureester.